

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-151554

(43)Date of publication of application : 11.06.1996

(51)Int.Cl.

C09J 7/00

(21)Application number : 06-296454

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 30.11.1994

(72)Inventor : TANAKA MASASHI
SUZUKI TAKAYUKI
ODA TATSUYA

(54) PRODUCTION OF ADHESIVE SHEET

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the adhesive sheet different in the characteristics of its front and back surfaces from each other by using a specific carrier film and a composition comprising a filmforming resin component and an adhesive component as main components.

CONSTITUTION: This adhesive sheet is obtained by using a composition comprising (A) a film-forming resin component (preferably a high mol.wt. resin, preferably a polyimide resin, having a mol. wt. of ≥ 50000) and (B) an adhesive component (preferably a low mol.wt. resin, preferably a bismaleimide resin and/or an epoxy resin, having a mol.wt. of 150-10000) as main components, wherein the solubility parameter (SP) value of the component A is larger than the SP value of the component B, and (C) a carrier film (preferably a polytetrafluoroethylene film) having a smaller SP value by ≥ 4 than the SP value of the component B. The difference between the SP values of the components A and B is preferably ≥ 1 .

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 8 - 1 5 1 5 5 4

(43) 公開日 平成8年(1996)6月11日

(51) Int. Cl.⁶

C 0 9 J

7/00

識別記号

J H L

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 5

O L

(全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平6-296454

(22) 出願日 平成6年(1994)11月30日

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 田中 正史

茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成
工業株式会社下館工場内

(72) 発明者 鈴木 隆之

茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成
工業株式会社下館工場内

(72) 発明者 小田 達也

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 日立化
成工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 若林 邦彦

(54) 【発明の名称】 接着剤シートの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 同一のワニスを用いて表裏が異なる特性を有する接着剤シートを容易に作製する。

【構成】 接着剤シートの主成分がフィルム形成樹脂成分と接着性成分からなる組成物でフィルム形成樹脂成分の S P 値 (溶解度パラメータ) が接着性成分の S P 値より大きく、接着性成分の S P 値より 4 以上小さい S P 値を有するキャリアーフィルムを使用して塗布し形成する接着剤シートの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 キャリアフィルムを介して塗布し形成する接着剤シートの製造方法において、接着剤シートの主成分がフィルム形成樹脂成分と接着性成分からなる組成物で、フィルム形成樹脂成分の S P (溶解度パラメータ) 値が接着性成分の S P 値より大きく、接着性成分の S P 値より 4 以上小さい S P 値を有するキャリアフィルムを使用することを特徴とする接着剤シートの製造方法。

【請求項 2】 フィルム形成樹脂成分の S P 値と接着性成分の S P 値の差が 1 以上である請求項 1 に記載の接着剤シートの製造方法。

【請求項 3】 フィルム形成樹脂成分が分子量 50,000 以上の高分子量樹脂であり、接着性成分が分子量 150~10,000 の低分子量樹脂である請求項 1 ないし 2 に記載の接着剤シートの製造方法。

【請求項 4】 フィルム形成樹脂成分がポリイミド樹脂であり、接着性成分がビスマレイミド樹脂及び／又はエポキシ樹脂である請求項 1 ないし 3 に記載の接着剤シートの製造方法。

【請求項 5】 キャリアフィルムがポリテトラフルオロエチレンである請求項 1 ないし 4 に記載の接着剤シートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、フレキシブル配線板、リジットフレックス配線板等のカバーレイ等、片側だけを接着面として用いるのに好適な接着剤シートに関し、接着剤シート中の表裏において回路充填性、接着性に富んだ層と接着性は乏しいが屈曲性に富む層を同時に形成できる接着剤シートの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 フレキシブル配線板、リジットフレックス配線板等のカバーレイ等に用いる接着剤シートは、フィルムの片面に熱可塑性接着剤組成物や熱硬化性接着剤組成物を塗布した接着剤シートを用いたり、有機溶剤に熱硬化性樹脂等を溶解させて組成の均一なワニスとし、ポリプロピレン (溶解度パラメータ: S P 値 7.8~8.0)、ポリエチレンテレフタレート (S P 値 10.7) 等のフィルムに塗布した後、乾燥させて有機溶剤を取り除き、熱硬化性の反応をある程度進めることにより得られる接着剤シートを用いている。これら接着剤組成物は、S P 値が非常に近い樹脂成分、例えばポリイミド樹脂 (S P 値 13.1) とビスマレイミド樹脂 (S P 値 12.8) からなるワニスを用いており、塗布するキャリアフィルムを変更しても得られる接着剤シートの特性は大きく変わることはなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 接着剤シートを多層プリント配線板の層間接着剤等、両面を接着面として用いる場合には、接着剤シートの特性は表裏において均一で

あることが望ましいが、フレキシブル配線板、リジットフレックス配線板のカバーレイ等、片面だけを接着剤として用いる場合には均一である必要はなく、むしろ回路と接着する面は回路充填性、接着性に優れ、またその反対側の面 (外気に触れる外層面) は、接着性に乏しくても屈曲性に優れていることが望ましい。このような要求を満たすためには、接着性のない屈曲性に優れるフィルムと回路充填性や接着性に優れた接着剤シートの重ね合わせなど他の材料との組合せにより対応している。本発明は、このような要求に対応できる接着剤シートの製造方法を提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、接着剤シートの主成分がフィルム形成樹脂成分と接着性成分からなる組成物で、フィルム形成樹脂成分の S P 値が接着性成分の S P 値より大きく、接着性成分の S P 値より 4 以上小さい S P 値を有するキャリアフィルムを使用することにある。また本発明において、フィルム形成樹脂成分の S P 値と接着性成分の S P 値の差が 1 以上であることが好ましい。そしてフィルム形成前において、フィルム形成樹脂成分の分子量が接着剤成分の分子量より大きいことが好ましい。さらに、フィルム形成樹脂成分がポリイミド樹脂であり接着性成分がビスマレイミド樹脂及び／又はエポキシ樹脂であることが好ましい。そしてキャリアフィルムがポリテトラフルオロエチレンであることが好ましい。

【0005】 接着性成分の主成分は、接着剤を構成する樹脂であり 40 体積%以上接着剤の体積を占めるものである。他の 60 体積%未満のものは、接着剤、シート特性を向上させるために添加する充填剤、難燃剤、顔料、染料、紫外線吸収剤、酸化防止剤等低分子量添加剤からなっても良い。接着剤の主成分は、50 体積%、好ましくは 80%以上であることがより好ましい。接着剤シートの主成分のうちフィルム形成樹脂成分とは、樹脂であり溶剤に溶解し基材上に流延したときに反応中間体も含めてフィルム形成能を有するものである。フィルム形成能を有するには、分子量が 50,000 以上の高分子量樹脂が必要であり、それ以下であるとフィルム形成能に劣る。例えば、ポリイミド樹脂、ビスマレイミド樹脂、ポリスチレン、ポリアミド、ポリオキシメチレン、ポリカーボネート、ポリスルホン、変性ポリフェニレンオキシド、フェノキシ樹脂等が挙げられる。これらのうちポリイミド樹脂が、本発明により好ましく用いられる。

【0006】 接着剤の主成分のうち接着性成分は、樹脂や金属に対して接着性を有するものであり、分子量が 150~10,000 の低分子量樹脂である。150 未満では相溶性に劣り、10,000 を越えると接着性に劣る。エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、酢酸ビニル、アクリル酸エステル、ニトリルゴム、ビスマレイミ

ド樹脂等が挙げられる。これらのうち特にビスマレイミド樹脂、エポキシ樹脂が好適に用いられる。

【0007】本発明は、SP値の異なる複数の樹脂成分からなるワニスを用い、塗布するキャリアフィルムを変更することで、同一のワニスから異なる特性を持つ接着剤シートを製造することを特徴とする。ワニスを構成する成分は、おもにシート状態を保つための屈曲性に優れた高分子量成分と回路を充填し接着力を生み出すための低分子量成分とからなる。高分子量成分と低分子量成分との相溶性は、ワニスとしたときに相分離したり、シートにしたときに濁ったりせず、また、キャリアフィルムのSP値に影響を受けて偏りを生じる程度であり、SP値で4くらいの差があるものが好ましい。

【0008】

【作用】フィルム形成樹脂成分である高分子量成分のSP値が、接着性成分である低分子量成分のSP値よりも大きい場合、低分子量成分のSP値よりも小さいSP値を持つキャリアフィルムにワニスを塗布すれば、乾燥中の熱によるワニス成分の対流により、キャリアフィルムに接触する接着剤シートの面には、キャリアフィルムのSP値に近い低分子量成分が引かれて集まり、その結果、この面は回路充填性、接着性に優れることになる。反対に、外気に触れている面には、高分子量成分が偏り、この面は屈曲性に優れることになる。この方法により得られた接着剤シートは、片側だけを接着面として用いる場合に適したものとなる。

【0009】高分子量成分のSP値が、低分子量成分のSP値よりも大きい場合、高分子量成分のSP値と低分子量成分のSP値の中間かそれ以上のSP値を持つキャリアフィルムを選択しワニスを塗布すれば、キャリアフィルムにどちらの成分も引かれるために偏りは起こらず、その結果、接着剤シートの表裏において特性の差は生じなくなる。この方法により得られた接着剤シートは、両面を接着面として用いる場合に適したものとなる。

【0010】

【実施例】

(ワニスの調製) ワニスの主成分として高分子量成分であるポリイミド樹脂 (SP値13.1、分子量、100,000) 70g、低分子量成分としてビスマレイミド (SP値12.8、分子量358) 15g 及びエポキシ樹脂 (SP値10.8、エポキシ当量480) 15g、さらにこれらの硬化剤 (ジシアンジアミド) 0.5g、反応促進剤 (ジクミルパーオキサイド) 2g、溶剤 (ジメチルホルムアミド、300g) を混合しワニスAを得た。

【0011】(塗工1) 得られたワニスAをポリテトラフルオロエチレンフィルム (SP値6.2、厚さ50μm) に塗布した。塗布した後、ワニスをフィルムとともに100℃で8分間加熱した後、得られたシートをポリ

テトラフルオロエチレンフィルムから引き剥がし、さらに140℃で10分間加熱して厚さ25μmの接着剤シートBを得た。

【0012】(硬化1) 得られた接着剤シートBを1枚、その塗工中ポリテトラフルオロエチレンフィルムに接触していた面に、厚さ35μmの銅箔の粗化面が接触するように1枚配置し、180℃、3MPaで60分間加熱加圧し、片面の銅張りフィルムCを得た。

10 【0013】(硬化2) 得られた接着剤シートBを1枚、その塗工中外気に触れていた面に、厚さ35μmの銅箔の粗化面が接触するように1枚配置し、180℃、3MPaで60分間加熱加圧し、片面の銅張りフィルムDを得た。

【0014】(硬化3) 得られた接着剤シートBを1枚、その塗工中ポリテトラフルオロエチレンフィルムに接触していた面に、光沢面が接触するように厚さ35μmの銅箔とポリイミド基材20μmからなる片面銅張りフィルムを1枚配置しカバーレイ張りの片面銅張りフィルムEを得た。

20 【0015】(硬化4) 得られた接着剤シートBを1枚、その塗工中、外気に触れていた面に、光沢面が接触するように厚さ35μmの銅箔とポリイミド基材20μmからなる片面銅張りフィルムを1枚配置し、カバーレイ張りの片面銅張りフィルムFを得た。

【0016】(比較例)

(塗工2) 得られたワニスAをポリイミドフィルム (SP値14.9) に塗布した。塗布した後、ワニスをポリイミドフィルムと共に100℃で8分間加熱した後、得られたシートからポリイミドフィルムを引き剥がし、さらに140℃で10分間加熱して、厚さ25μmの接着剤シートGを得た。

30 【0017】(硬化5) 得られた接着剤シートGを1枚、塗工中そのポリイミドフィルムに接触していた面に厚さ35μmの銅箔の粗化面が接触するように配置し、180℃、3MPaで60分間加熱加圧し、片面の銅張りフィルムHを得た。

40 【0018】(硬化6) 得られた接着剤シートGを1枚、塗工中、外気に触れていた面に、厚さ35μmの銅箔の粗化面が接触するように配置し、180℃、3MPaで60分間加熱加圧し、片面の銅張りフィルムIを得た。

【0019】(硬化7) 得られた接着剤シートGを1枚、塗工中そのポリイミドフィルムに接触していた面に光沢面が接触するように厚さ35μmの銅箔とポリイミド基材20μmからなる片面銅張りフィルムを1枚配置し、カバーレイ張りの片面銅張りフィルムJを得た。

50 【0020】(硬化8) 得られた接着剤シートGを1枚、塗工中、外気に触れていた面に、光沢面が接触するように厚さ35μmの銅箔とポリイミド基材20μmからなる片面銅張りフィルムを1枚配置し、カバーレイ張

りの片面銅張りフィルムKを得た。

【0021】実施例、比較例において得られた片面の銅張りフィルムのピール強度と屈曲試験特性を表1と表2に示す。SP値が近いキャリアフィルムで作製した比較例の接着剤シートH、Iの銅箔粗化面とのピール強度は、接着剤シートのいずれの面でも変わらないが、実施例で作製した接着剤シートCとDは、同じ銅箔粗化面におけるピール強度が異なり、キャリアフィルム側のシート面とのピール強度はより高く接着性が良い。反対にキャリアフィルム反対面のピール強度は低くなっており、キャリアフィルム面側とその反対面でピール強度を変化させることができる。一方、銅箔とポリイミド基材からなる片面銅張りフィルムの銅箔光沢面に実施例と比較例の接着剤シートを積層したときの屈曲性は、比較例JとKでは等しく、実施例のキャリアフィルム面側では、屈曲性が顕著に向上し、その反対面側との積層構成(F)では、屈曲性が著しく低下する。このようにキャリアフィルムのSP値を接着性成分のSP値より4以上小さくすることにより、同一組成のワニスでもその特性を顕著に変化させることができ、所望の特性を発揮できる面と積層して所望の目的を達成することができる。

【0022】

【表1】

ピール試験

項目	実施例		比較例	
	C	D	H	I
ピール強度 (KN/m)	1.1	0.5	0.8	0.8

【0023】

【表2】

MITサイクル試験

項目	実施例		比較例	
	E	F	J	K
サイクル (回)	35	15	25	25

【0024】

【発明の効果】本発明により、同一のワニスを用いながら、異なる特性を持つ接着剤シートを容易に作製することが可能となる。これにより、フレキシブル配線板、リジットフレックス配線板等のカバーレイ等の片面だけを接着面として用いるのに好適な接着剤シートを得ることができる。そして接着剤シートの表裏において回路充填性、接着性に富んだ層と接着性は乏しいが屈曲性に富む層を同じに形成できる。薄くしかも得られた接着シートの特徴を活かした設計をすることが可能となり使用の自由度が広まる。